

# Feierliche Jahresversammlung am 09. Mai 2014

159

## KOHLENSTOFF – mehr als Kohle und Graphit

ANKE KRUEGER

Institut für Organische Chemie der Julius-Maximilians-Universität Würzburg  
Am Hubland, D-97074 Würzburg

Das Element Kohlenstoff spielt in unserem Leben eine recht große Rolle. Wir nutzen es u.a. zur Energiegewinnung und zahlreiche Materialien enthalten Kohlenstoff in elementarer Form. So finden sich Kohlefasern in mechanisch besonders widerstandsfähigen Kunststoffen, die selbst in der Luftfahrt und in Hochleistungssportgeräten eingesetzt werden. Jeder Autoreifen enthält eine erhebliche Menge Ruß als Füllstoff und die Druckerschwärze erhält von eben diesem ihre satt schwarze Farbe. Dem Chemiker begegnet elementarer Kohlenstoff darüber hinaus auch in Form der Aktivkohle, die z.B. zur Abtrennung von unerwünschten Komponenten eines Substanzgemisches, aber auch als Träger für Katalysatoren dienen kann. Außerdem schätzen wir Kohlenstoff in seiner dichtesten Form als Diamant, nicht nur als Schmuck, sondern ebenso als Schneid-, Schleif- und Poliermittel.

Was macht den Kohlenstoff nun so besonders? Er steht in der Mitte der zweiten Periode des Periodensystems der Elemente, was ihm die Fähigkeit zu einer Vielzahl von Bindungssituationen gibt. So kann ein Kohlenstoffatom neben vier äquivalenten Einfachbindungen auch Doppel- und Dreifachbindungen ausbilden, wobei stets maximal vier Valenzen betätigt werden können (Abb. 1)

Bereits als Element zeigt sich die Fähigkeit zu unterschiedlichen Bindungen deutlich. Es existieren unter normalen Umgebungsbedingungen mehrere Modifikationen nebeneinander. Die seit der Antike bekannten (aber zunächst nicht als unterschiedliche Formen des gleichen Elementes erkannten) Modifikationen sind der Graphit und der Diamant. Ihre Eigenschaften waren bereits seit langer Zeit umfassend bekannt und das Phasendiagramm des Kohlenstoffs schien außer im Bereich hoher Drücke und Temperaturen keine Überraschungen mehr bereitzuhalten. Dass dies ein Trugschluss war, zeigte sich Mitte der achtziger Jahre, als erste Berichte über die Existenz völlig andersartiger Substanzen erschienen, die eine Käfigstruktur für die Anordnung der Kohlenstoffatome im Raum postulierten. Ganz so neu war diese Idee jedoch nicht. Bereits 1970 hatte der japanische Chemiker Eii Osawa in einer theoretischen Arbeit die Existenz und Eigenschaften derartiger „Fußballmoleküle“ aus Kohlenstoff korrekt vorhergesagt.[1] Diese

---

\* Der Vortrag wurde am 09.05.2014 beim Carl-Friedrich-Gauß-Kolloquium anlässlich der Jahresversammlung der Braunschweigischen Wissenschaftlichen Gesellschaft gehalten.

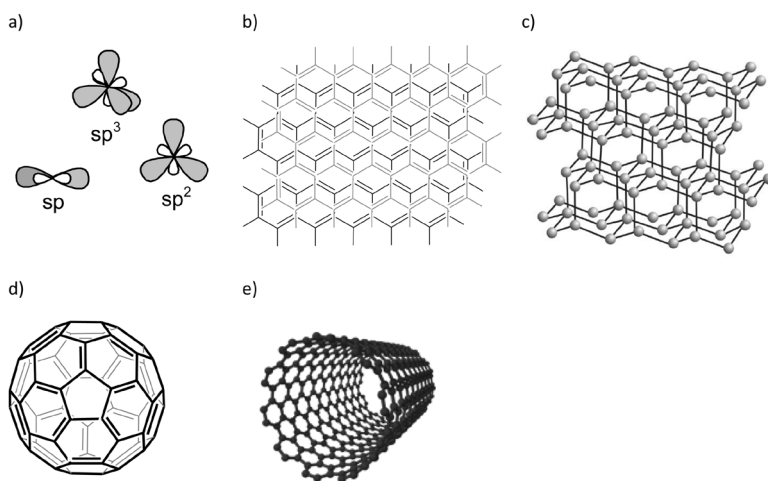


Abb. 1. Orientierung der Hybridorbitale des Kohlenstoffatoms bei unterschiedlicher Hybridisierung (a) und die klassischen Elementmodifikationen Graphit (b als Draufsicht von zwei Lagen) und Diamant (c), sowie zwei Vertreter der „neuen“ Kohlenstoffallotrope: Fulleren C<sub>60</sub> (d) und eine einwandige Kohlenstoff-Nanoröhre (e).

Arbeit fand in Europa jedoch nicht die verdiente Resonanz, da nur eine Zusammenfassung auf Englisch verfügbar war, der Originalartikel jedoch in Japanisch publiziert war. Erst der experimentelle Beweis der Existenz dieser molekularen Allotrope des Kohlenstoffs im Jahr 1985 brachte diese Vorhersage wieder ans Licht.[2] Neben dem archetypischen C<sub>60</sub> sind inzwischen eine Vielzahl weiterer sog. Fullerene bekannt und ihre Eigenschaften gut untersucht. Wie in weiteren Beiträgen zu diesem Jahrbuch erläutert wird, ist die Chemie dieser Modifikationen des Kohlenstoffs inzwischen ein eigenständiges Feld, das molekulare Materialien für eine Reihe interessanter Anwendungen, z.B. in der organischen Photovoltaik, geliefert hat, aber ebenso zum tieferen Verständnis von Bindungsverhältnissen unter Krümmung und Spannung beigetragen hat. Neben den Fullerenen sind Kohlenstoff-Nanoröhren eine weitere Variante des Kohlenstoffs, die in den letzten Jahrzehnten große Aufmerksamkeit erfuhr. Es sind sowohl einwandige als auch mehrwandige Kohlenstoff-Nanoröhren bekannt, die sich hinsichtlich ihrer Eigenschaften z.T. erheblich unterscheiden. Allen gemeinsam ist jedoch das große Aspektverhältnis zwischen dem im meist einstelligen Nanometerbereich liegenden Durchmesser der Röhren und den bis in den Mikrometerbereich reichenden Längen. Dies prädestiniert die mechanisch sehr stabilen Nanoröhren für die Verstärkung von Kompositmaterialien auf der Nanoebene, was durch die Funktionalisierbarkeit ihrer Oberfläche in noch breiterem Maße möglich ist. Auch für die Kohlenstoffnanoröhren ist eine vielfältige Oberflächenchemie bekannt und ihre physikalischen Eigenschaften wurden umfangreich untersucht.[3]

Alle bereits erwähnten Modifikationen des Elementes Kohlenstoff leiten sich letztendlich von Graphen ab, der aus einer einzelnen Lage Kohlenstoffatome aufgebaut ist, die alle  $sp^2$ -hybridisiert sind. Graphen, dessen experimentelle Erzeugung und Beschreibung mit dem Nobelpreis für Physik im Jahr 2010 gewürdigt wurde, stellt das archetypische  $sp^2$ -Allotrop des Kohlenstoffs dar.[4] Seine Eigenschaften lassen für die Zukunft eine Vielzahl spannender Erkenntnisse und Anwendungen erwarten. Bislang ist jedoch die gezielte Herstellung einlagiger, defektfreier Graphenlagen eine formidable experimentelle Herausforderung.

Wie bereits oben erwähnt, existieren jedoch auch Allotrope, die aus  $sp^3$ -hybridisierten Kohlenstoffatomen aufgebaut sind. Dazu zählen alle Diamant- und diamantartigen Materialien sowie die sogenannten Diamantoide.[5] Diese sind aus Adamantaneinheiten aufgebaut und stellen die kleinsten Vertreter der „ $sp^3$ -Familie“ dar. Im Gegensatz zu den Fullerenen, die ja ebenfalls molekulare Allotrope sind, müssen Diamantoide auf ihrer Oberfläche in irgendeiner Form abgesättigt sein, da pro Kohlenstoffatom sonst ein oder zwei Bindungsstellen (je nachdem, ob es sich um ein Eckenatom oder ein Kantenatom handelt) nicht betätigt würden und somit hochreaktive Zentren auf der Oberfläche existierten. Im einfachsten Fall handelt es sich bei diesen Terminierungen um Wasserstoffatome, so dass die Diamantoide zur Klasse der gesättigten Kohlenwasserstoffe gehören. Wird die Zahl der Kohlenstoffatome größer, spricht man von Nanodiamanten.[6] Diese werden dann auch nicht mehr durch klassische organische Synthesechemie hergestellt, sondern aus anderen Vorläufern gewonnen.

Die Herstellung von Nanodiamant kann entweder mit sog. *bottom up*-Methoden, d.h. durch Verwendung molekularer Vorläufer oder aber durch Miniaturisierung bereits bestehender, deutlich größerer Diamantstrukturen erfolgen (*top down*-Methoden). Letzteres gelingt in der Regel durch mechanische Verfahren, z.B. Jet-Vermahlung, wobei ein gewisser Anteil des Ausgangsmaterials in Nanopartikel zerlegt und dann in aufwändigen Klassierverfahren aussortiert wird.

Eine Möglichkeit zur *bottom-up*-Produktion besteht in der Verwendung von Methan als Vorläufer, welches in einem geeigneten Reaktor zunächst in kleinere Fragmente gespalten und dann auf der Oberfläche eines Substrates deponiert wird. Dieses Verfahren wird chemische Gasphasenabscheidung (CVD, chemical vapour deposition) genannt und dient normalerweise zur Herstellung kontinuierlicher Diamantfilme. Stoppt man den Abscheidungsprozess jedoch sehr früh, so werden nur kleine Kristallite oder Aggregate von Kristalliten gebildet, die im Idealfall eine sehr geringe Größe mit geringer Varianz besitzen. Damit bei diesem Verfahren nicht Graphit anstelle der Diamantpartikel abgeschieden wird, muss dem Eduktgas Wasserstoff zugefügt werden, der dafür sorgt, dass die Oberflächen der sich bildenden Kohlenstoffcluster stets vollständig abgesättigt sind und somit das Wachstum von Diamant begünstigt wird.

Eine weitere Methode, um aus molekularen Vorläufern Diamant-Nanopartikel zu erzeugen, mutet auf den ersten Blick sehr exotisch an, ist inzwischen jedoch zu industrieller Reife gelangt und liefert preisgünstig auch größere Mengen an Nanodiamant. Der Prozess beruht darauf, geeignete Sprengstoffgemische in einem Hochdruckreaktor zur Detonation zu bringen. Der dabei entstehende Ruß kann bei optimaler Durchführung des Prozesses bis zu achtzig Prozent Diamant enthalten. Bei genauerer Betrachtung erscheint dieses bereits in den sechziger Jahren in der damaligen Sowjetunion entwickelte Verfahren recht logisch. Die Detonation von Hexolit (eine kommerziell verfügbare Mischung aus TNT und Hexogen) in einem geschlossenen Reaktor stellt letztlich eine Verbrennung unter Sauerstoffmangelbedingungen dar. Unter diesen Bedingungen reicht der vorhandene Sauerstoff nicht aus, um die gesamte organische Materie in  $\text{CO}_2$ , Wasser und Stickoxide umzuwandeln. Es kommt vielmehr zu Bildung von u.a. elementarem Stickstoff, Kohlenmonoxid und elementarem Kohlenstoff. Durch die während der Detonation herrschenden extremen Bedingungen bildet sich letzterer nicht wie sonst üblich als graphitischer Ruß, sondern als Diamant. Da die Druckwelle aber nur eine kurze Dauer besitzt, und somit die Bedingungen für Diamantwachstum nur für eine kurze Zeit gegeben sind, bilden sich lediglich Nanopartikel. Allerdings sinkt die Temperatur im Reaktor deutlich langsamer ab als der Druck, so dass es nachträglich zu einer Graphitisierung der gebildeten Diamantkristallite bzw. zu einer weiteren Rußbildung kommen kann. Daher ist nicht nur eine optimierte Prozessführung mit einer raschen Abkühlung des Reaktionsgemisches (z.B. durch Injektion von Wasser oder Eis im Moment der Detonation), sondern auch eine sorgfältige Reinigung des Rohproduktes mit Hilfe oxidierender Mineralsäuren oder durch Hochtemperaturoxidation mittels Luftsauerstoff oder Ozon nötig. Dies sorgt dann natürlich für eine entsprechend oxidierte Oberfläche der einzelnen Partikel und die Entfernung von Verunreinigungen durch Reaktormaterial und  $\text{sp}^2$ -Kohlenstoff (letzter besitzt eine höhere Reaktivität als der Diamant). Die verschiedenen funktionellen Gruppen sind darüber hinaus zu weiteren Reaktionen in der Lage, die u.a. dafür sorgen, dass die einzelnen Nanokristallite nicht nur durch elektrostatische Wechselwirkungen (wie bei allen Nanopartikeln beobachtet), sondern durch z.T. sogar kovalente Bindungen miteinander verknüpft sind. Daher ist es nötig, die Partikel durch geeignete Verfahren voneinander zu trennen und z.B. als kolloidale Lösung zu präparieren. Das gelingt z.B. durch die sogenannte Attritionsvermahlung, bei der die Partikel in einem sich schnell bewegenden Bett von harten Mahlkörpern einem hohen Energieeintrag ausgesetzt sind, der sogar zum Bruch kovalenter Bindungen führen kann. Die resultierenden kolloidalen Lösungen sind auch ohne Detergenz-Zusatz stabil, was u.a. auf das hohe Zetapotential und die gute Solvation in polaren Medien (z.B. Wasser, DMSO) zurückzuführen ist.

Die Struktur und die Eigenschaften nanoskaliger Diamantpartikel entsprechen in vielen Details denen größerer Kristalle. So nimmt z.B. die Härte im Vergleich zum *bulk*-Material nur wenig ab (ist aber durchaus abhängig von der Orientie-

rung der äußeren Kristallflächen). Auch die spektroskopischen Eigenschaften verändern sich nur geringfügig. Die charakteristische Linie des Diamanten im Raman-Spektrum bei  $1331\text{ cm}^{-1}$  wird erst bei sehr kleinen Kristalliten im einstelligen Nanometerbereich zu etwas geringeren Wellenzahlen verschoben. Wie das *bulk*-Material können auch Nanodiamanten mit Fremdatomen dotiert sein, was einen erheblichen Einfluss auf ihre Eigenschaften haben kann. So verursacht eine Bordotierung, dass aus dem idealen Isolator Diamant (Bandlücke bei etwa  $5.5\text{ eV}$ ) ein Halbleiter vom p-Typ wird, der für eine Vielzahl elektronischer und elektrochemischer Anwendungen einsetzbar ist, wo dann seine weiteren Eigenschaften, z.B. die chemische Widerstandsfähigkeit auch unter extremen Bedingungen zum Tragen kommen. Andere Gitterdefekte sorgen für interessante optische und magnetische Eigenschaften. Ein Beispiel hierfür stellt das sog. NV-Zentrum dar. Es besteht aus einem anstelle eines Kohlenstoffatoms in das Diamantgitter eingebauten Stickstoffatom, in dessen direkter Nachbarschaft eine Fehlstelle lokalisiert ist. Dieser Gitterdefekt besitzt eine charakteristische Lumineszenz im roten Bereich des Lichtspektrums, welche bei idealen Bedingungen weder ausbleicht (wie das organische Fluoreszenzfarbstoffe tun) noch blinkt (ein Phänomen, das z.B. bei anorganischen Quantenpunkten für eine Einschränkung der Anwendbarkeit verantwortlich ist). Dies macht Diamant-Nanopartikel, die diese stabilen NV-Zentren enthalten, zu einem idealen Markierwerkzeug im Bereich der biomedizinischen Forschung. Auch die kürzlich mit dem Chemie-Nobelpreis gewürdigte STED-Methode zur Lichtmikroskopie unterhalb des Abbe'schen Limits profitiert von der Verwendung des Lichtes aus NV-Zentren. Darüber hinaus wird momentan an Konzepten zur Nutzung der optisch detektierten Magnetresonanz (ODMR) von negativ geladenen NV-Zentren gearbeitet, was z.B. für bildgebende Verfahren im Bereich der Magnetresonanz völlig neue Perspektiven eröffnet. Quantenoptische Anwendungen defekthaltiger Diamanten stellen einen weiteren Schwerpunkt der aktuellen Forschung dar.

Für eine Vielzahl der möglichen Anwendungen von Nanodiamant ist es jedoch erforderlich, die zunächst in der Regel undefinierte Oberflächenterminierung nicht nur zu homogenisieren, sondern auch eine weitere Funktionalisierung zu erreichen. [7] Am einfachsten wird dies durch die nichtkovalente Wechselwirkung entsprechender Verbindungen mit der Partikeloberfläche erreicht, wobei insbesondere hydrophil terminierte Nanodiamanten (durch die Existenz von Carboxyl-, Keto- und Hydroxylgruppen) zur Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen befähigt sind. Darüber hinaus ist es für eine bessere Kontrolle der Konjugatarchitektur und -stöchiometrie wünschenswert, eine kovalente Anbindung der Reaktionspartner an der Diamantoberfläche zu erreichen. Dies wird durch die Zugehörigkeit des Diamanten zur Klasse der Kohlenstoffallotrope begünstigt. Letztlich kann man jedes einzelne Nanodiamantpartikel als einen (zugegebenermaßen äußerst kohlenstoffreichen) Kohlenwasserstoff betrachten, den man in einer klassischen organischen Synthesechemie einsetzt. Neben der direkten Anbindung von Funktionsmolekülen an bereits auf der Partikeloberfläche existierende funktionelle

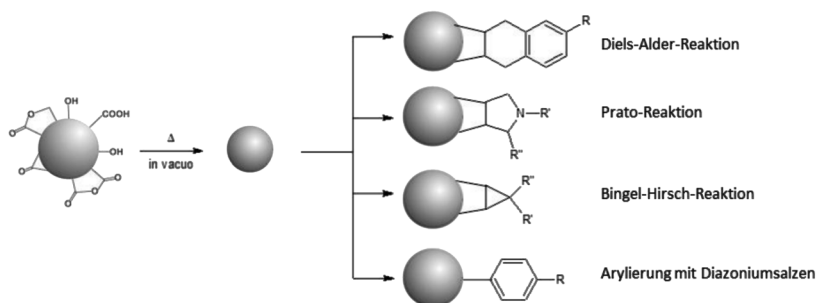


Abb. 2. Die Oberflächenchemie an Nanodiamant bietet ein breites Portfolio an Reaktionen, die zu einer stabilen Verknüpfung des Diamantpartikels mit den molekularen Bindungspartnern führen.

Gruppen (Hydroxyl- oder Carboxylgruppen u.a. aus der oxidativen Reinigung) kann auch direkt eine Verknüpfung über Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindungen ins Auge gefasst werden. Hierzu muss die Oberfläche der Partikel jedoch zunächst von den bestehenden Gruppen befreit werden. Dies gelingt durch thermische Behandlung im Vakuum – an Luft würde Diamant brennen – zur Decarboxylierung, Decarbonylierung und Dehydratisierung der Oberfläche. Dabei kommt es zur sog. Oberflächenrekonstruktion auf den Kristallflächen, was für die Absättigung der durch Bindungsbruch erzeugten *dangling bonds* (nicht abgesättigte Bindungsstellen) sorgt. Im Zuge dieser Umorganisation der Partikeloberfläche bilden sich  $\pi$ -Bindungen, also Orte, die wie Alkene reagieren können. Bereits in den frühen 2000er Jahren wurde in theoretischen Arbeiten vorhergesagt, dass dieser Prozess auf Diamantnanopartikeln zur Ausbildung fullerenerartiger Teilstrukturen führen sollte. Und in der Tat ist es möglich, die für Fullere bekannte Chemie auf thermisch ausgeheilten Nanodiamant zu übertragen und somit eine direkte Anknüpfung von Funktions- oder Linkermolekülen zu erreichen. Auf diese Art gelingt dann eine sehr homogene Terminierung mit den gewünschten funktionellen Gruppen, die dann z.B. auch zur Anbindung biologisch aktiver, weitaus größerer Strukturen bereit stehen. Abb. 2 zeigt eine Reihe von Reaktionen, die auf der thermisch ausgeheilten Diamantoberfläche zur variantenreichen Funktionalisierung verwendet werden können.

Diese breite Variabilität der Oberflächenstruktur und die Möglichkeit, kontrolliert Konjugate mit Funktionsmolekülen zu erzeugen, öffnet die Tür zu einer Reihe von Anwendungen. Funktionalisierter Nanodiamant kann als Vehikel zum Transport und der kontrollierten Freisetzung von Wirkstoffen an deren Wirkort verwendet werden. Nanodiamanten mit stabilen, lumineszenten Gitterdefekten bieten darüber hinaus die Chance, mehr über biologische Prozesse auf zellulärem Niveau zu erfahren und dabei auch Langzeituntersuchungen durchführen zu können. Insbesondere die bisher sehr günstig beurteilte Biokompatibilität des Materials

und seine Stabilität unter physiologischen Bedingungen machen es zu einem attraktiven Material auch für andere biomedizinische Anwendungen, die eine Langzeitexposition erfordern. So sind bereits zahlreiche Arbeiten zur Verwendung von Nanodiamant in Knochenersatzmaterialien und anderen medizinisch verwendbaren Polymermaterialien erschienen, die zeigen, dass Polymerkomposite mit Nanodiamant einen sehr günstigen Effekt auf den Heilungsprozess besitzen. Weitere Anwendungen funktionalisierter Nanodiamanten umfassen die Herstellung von mechanisch und thermisch optimierten Kompositmaterialien, die Katalyse, die Detektion von Pathogenen oder Markersubstanzen im Serum, die Elektrochemie und viele weitere.

Zusammenfassend kann man feststellen, dass es sich bei dieser weiteren Form des Kohlenstoffs um ein interessantes Forschungsobjekt handelt, das trotz der erst kurzen Zeit seiner intensiven Untersuchung bereits eine Fülle von interessanten Entdeckungen und das Erschließen einer Reihe von Anwendungsfeldern ermöglicht hat. Die Zukunft wird zeigen, ob sich die momentan favorisierten Applikationen tatsächlich in voller Breite durchsetzen werden oder lediglich Nischenanwendungen des Materials die weiteren Entwicklungen überdauern. Zum Verständnis des Elementes Kohlenstoff und seiner zahlreichen Erscheinungsformen hat die Klasse der  $sp^3$ -hybridisierten Allotrope auf jeden Fall einen wichtigen Beitrag geleistet.

### Literatur

- [1] EIJI OSAWA (大澤映二) 1970: Superaromaticity, 化学 (Kagaku) **25**, 854–863.
- [2] KROTO, H.W., J.R. HEATH, S.C. O'BRIEN, R.F. CURL & R.E. SMALLEY 1985: C60: Buckminsterfullerene, Nature **318**, 162–163.
- [3] ANKE KRÜGER 2007: Kohlenstoffnanoröhren, in: Neue Kohlenstoffmaterialien, B.G. Teubner Verlag, Wiesbaden, S. 125–286.
- [4] NOVOSELOV, K.S., A.K. GEIM, S.V. MOROZOV, D. JIANG, Y. ZHANG, S.V. DUBONOS, I.V. GRIGORIEVA & A.A. FIRSOV 2004: Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films, Science **306**, 666–669.
- [5] SCHWERTFEGER, H. & P.R. SCHREINER 2010: Diamantoide. Chemie mit Nanojuwelen, Chemie in unserer Zeit **44**, 248–253.
- [6] ANKE KRÜGER 2007: Nanodiamant, in: Neue Kohlenstoffmaterialien, B.G. Teubner Verlag, Wiesbaden S. 331–388.
- [7] KRUEGER, A. 2014: The Chemistry of Nanodiamond, in: O.A. Williams (Hrsg.), Nanodiamond, Royal Society of Chemistry, London, S. 49–88.